

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 675 168 A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 95103943.7

(51) Int. Cl.⁸: **C08L 101/00, C08K 3/00,
C08K 3/22, C08K 13/02**

(22) Anmeldetag: 17.03.95

(30) Priorität: 30.03.94 DE 4411067

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
04.10.95 Patentblatt 95/40

(84) Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB IT LI

(71) Anmelder: **BAYER AG**

D-51368 Leverkusen (DE)

(72) Erfinder: **El Sayed, Aziz, Dr.**
Saarlautenerstrasse 39
D-51375 Leverkusen (DE)
Erfinder: **Gerling, Frank, Dipl.-Ing.**
Buysstrasse 1
D-40223 Düsseldorf (DE)
Erfinder: **Messina, Salvatore, Dipl.-Ing.**
Schmalestrasse 2
D-33378 Rheda-Wiedenbrück (DE)
Erfinder: **Magerstedt, Herbert, Dipl.-Ing.**
Hölderlinstrasse 16
D-47445 Moers (DE)
Erfinder: **Idel, Karsten-Josef, Dr.**
Am Schwarzkamp 38
D-47802 Krefeld (DE)
Erfinder: **Ostlinning, Edgar, Dr.**
Rembrandtstrasse 37
D-40237 Düsseldorf (DE)

(54) **Polymerformmassen zur partiellen farblichen Veränderung durch Laserenergie, insbesondere zur Erzeugung bunter Zeichen.**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft gefärbte Polymerformmassen, die bei Absorption von Laserenergie farbige Zeichen auf dunklem Hintergrund mit sehr hohem Kontrastverhältnis ergeben.

EP 0 675 168 A1

Die vorliegende Erfindung betrifft gefärbte Polymerformmassen, die bei Absorption von Laserenergie farbige Zeichen auf dunklem Hintergrund mit sehr hohem Kontrastverhältnis ergeben.

Die Laserbeschriftung zur Kennzeichnung und Dekoration von Formteilen aus Kunststoffen gewinnt in zunehmendem Maße an Bedeutung. Neben der Wirtschaftlichkeit gegenüber herkömmlichen Beschriftungsverfahren bietet die Laserbeschriftung hohe Flexibilität hinsichtlich Schriftart, Schriftgröße und Schriftdesign, unabhängig von der Lotgröße. Das Markieren von elektrischen/elektronischen Bauelementen, Tastenkappen und Gehäusen ist eine klassische Anwendung für Laserbeschriftung.

Folgende Möglichkeiten zur Kennzeichnung von Kunststoffen mittels Laserbeschriftung sind beschrieben worden:

1. Dunkle Zeichen auf hellem Hintergrund

Eine Polymermatrix wird mit hellen Färbemitteln - Pigmenten oder Farbstoffen - eingefärbt. Bei der Laserbeschriftung wird durch Absorption der Laserenergie die Polymermatrix/das Färbemittel partiell carbonisiert. Dabei entsteht eine dunkle Verfärbung der hellen Polymermatrix. Diese Verfahren ist auf Polymere, die zum Carbonisieren neigen, beschränkt.

Die hierdurch erreichbaren Kontrastverhältnisse reichen für viele Einsatzgebiete nicht aus. Die Zugabe von Färbemitteln, die durch Absorption der Laserenergie ihre Farbe ändern, wird in EP 0 190 997 beschrieben. So wird zum Beispiel Polybutylenterephthalat mit Eisenoxid rot gefärbt. Bei der Laserbeschriftung entstehen dunkle Zeichen auf rotem Hintergrund. Das Kontrastverhältnis hat sich als nicht ausreichend erwiesen.

2. Helle Zeichen auf dunklem Hintergrund

Für diese Art der Beschriftung haben sich Polymere, Färbemittel oder Additive, die durch Absorption der Laserenergie zum Schäumen neigen, bewährt. Durch das Aufschäumen entstehen helle Schriften auf dunklem Untergrund. Die erreichbaren Kontrastverhältnisse sind für viele Einsatzgebiete nicht ausreichend (z.B. EP-A 522 370).

Überraschend wurde gefunden, daß durch die Kombination von organischen Färbemitteln mit anorganischen Pigmenten gleicher Farbe oder Titandioxid und Ruß farbige Zeichen auf dunklem Hintergrund durch Absorption der Laserenergie erreicht werden können.

Durch geeignete Rußkonzentration wird die Polymermatrix schwarz. Bei geringer Rußkonzentration wird eine farbige Schrift auf dunklem Farbumtergrund gleicher Farbe (Ton in Ton) erzielt.

Gegenstand der Erfindung sind gefärbte Polymerformmassen bestehend aus:

- A. 0,1 bis 3 Gew.-% Färbemittelkombination,
- B. 99,9 bis 50 Gew.-% Polymermatrix,
- C. 0 bis 50 Gew.-% Verstärkungstoffe,
- D. 0 bis 20 Gew.-% Elastomermodifikator,
- E. 0 bis 20 Gew.-% Flammenschutzadditive und
- F. 0 bis 2 Gew.-% Verarbeitungsadditive,

dadurch gekennzeichnet, daß die Färbemittelkombination A besteht aus 0,04 bis 2,0 Gew.-% eines organischen Farbstoffes, 0,05 bis 2,0 Gew.-% eines anorganischen Pigmentes und 0,01 bis 1,0 Gew.-% Ruß.

Die Polymermassen eignen sich zur Erzeugung farbiger Zeichen auf dunklem Hintergrund mittels Laser. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der gefärbten Polymere zur Herstellung von Formgegenständen, die mittels Laser beschriftet werden können.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Polymerformmassen erfolgt auf handelsüblichen Einwellen- und Zweiwellenextrudern. Die Dosierung der Farbstoffe erfolgt als Pulvermischung oder als Farbkonzentrat. Die Herstellung der Formteile erfolgt auf handelsüblichen Spritzgießmaschinen.

Als Färbemittelkombination A. der erfindungsgemäßen Formmassen eignen sich Mischungen aus organischen Farbstoffen/Pigmenten mit anorganischen Pigmenten gleicher Farbe und Ruß. Beispiele für Färbemittelkombinationen sind:

- Filamid Gelb/Lichtgelb 8G/Ruß,
- Filamid Rot GR/Lichtgelb 6R/Ruß,
- Ultramarinblau 690/Lichtblau 100/Ruß,
- Heliogen Grün K 8730/Lichtgrün 5G/Ruß,
- Heliogen Blau K 6911D/Lichtblau 100/Ruß,
- Titandioxid/Zinksulfid/Ruß,

- Macrolexfluoreszenzgelb 10 GN/Lichtgrün 5G/Ruß,
- LISA Gelb 57Y/Lichtgelb 8G/Ruß,
- LISA Rot 61R/Lichtgelb 6R/Ruß,
- Macrolexfluoreszenzgelb 10 GN/Bayer Titan RKB2/Ruß,
- LISA Rot 61R/Bayertitan RKB 2/Ruß.

Auch Mischungen aus verschiedenen organischen Pigmenten wie z.B. Filamid Rot GR + Filamid Gelb R/Lichtgelb 8G/Ruß können verwendet werden.

In der Komponente A beträgt die Konzentration der organischen Farbstoffe/Pigmente liegt zwischen 0,04 und 2,0 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 0,5 Gew.-%, die Konzentration der anorganischen Pigmente liegt bei 0,05 und 1,0 Gew.-%, bevorzugt bei 0,01 bis 0,5 Gew.-%, die Rußkonzentration liegt zwischen 0,05 und 2,0 Gew.-%, bevorzugt bei 0,01 bis 0,4 Gew.-%.

Die erfindungsgemäßen Formmassen können als Färbemittel 0,1 bis 3,0 Gew.-% einer Kombination aus organischem Farbstoffen/Pigmenten + anorganischen Pigmenten gleicher Farbe enthalten.

Als Polymermatrix B. für die erfindungsgemäßen Formmassen eignen sich 99,9 bis 50 Gew.-% Polymere, z.B. auf Basis Polyamid, Polyimid, Polyamidimide, Polyester, Polycarbonat, Polyestercarbonat, Polyether, Polyetherketone, Polyacrylate, Polymethacrylate, ABS, Polyolefine wie Polyethylen, Polypropylen, Polystyrol, Polyvinylchlorid, Polyoxymethylen, Polysulfone, Polyestersulfone, Polyphenylensulfid, Silikone, Kautschuke usw.

Als Verstärkung C. der erfindungsgemäßen Formmassen werden handelsübliche Glasfasern und/oder Mineralfasern und/oder mineralische Füllstoffe wie Kaolin, Wollastonit, Talkum, Kreide usw. verwendet.

Als Elastomermodifikator D. gemäß dieser Erfindung werden handelsübliche EP(D)M-Kautschuke, Pfporkautschuke auf Basis Butadien Styrol Acrylnitril, Acrylatkautschuke, Polyurethane oder EVA-Copolymere mit oder ohne funktionelle Kopplungsgruppen verwendet, weiterhin solche auf Basis organischer Halogenverbindungen, Stickstoff- und Phosphorverbindungen.

Als Flammenschutzadditive E. werden handelsübliche organische Verbindungen oder Halogenverbindungen mit Synergisten oder handelsübliche organische Stickstoffverbindungen oder organisch/anorganische Phosphorverbindungen verwendet. Auch mineralische Flammenschutzadditive wie Mg-hydroxid oder Ca-Mg-Carbonat-Hydrat können eingesetzt werden.

Die Verarbeitungsadditive F. bestehen aus handelsüblichen Gleitmitteln, Stabilisatoren, Entformungsmitteln und Nukleierungsmitteln.

Als Energiequellen zur Beschriftung und Kennzeichnung können handelsübliche Lasersysteme, bevorzugt Nd-YAG-Festkörper, verwendet werden. Die Wellenlänge kann zwischen 193 nm und 10.600 nm, bevorzugt 1 064 nm, liegen.

Aus den erfindungsgemäßen Formmassen können die üblichen Bauteile von Geräten hergestellt werden, bei denen Beschriftung aufgebracht wird, z.B. Gehäuse, Tastaturen, Armaturen, Schrifttafeln, Leuchttafeln usw.

Beispiele

Folgende Produkte wurden in den Beispielen verwendet:

- Polyamid 6 (Durethan B 31SK® der Bayer AG),
- Polyamid 66 glasfaserverstärkt (30 %)(Durethan AKV 30 H® der Bayer AG),
- Polybutylenterephthalat (Pocan B 1506® der Bayer AG),
- Polycarbonat (Makrolon 2800® der Bayer AG),
- ABS (Novodur P2H® der Bayer AG),
- PMMA (Plexiglas 7N® der Fa. Röhm GmbH, Darmstadt),
- Bayertitan RKB-2® der Bayer AG),
- Licht-(gelb 8G®, -blau 100®, und -grün 5G®) der Bayer AG,
- Filamid Gelb R® der Ciba Geigy,
- Filamid Rot GR® der Ciba Geigy,
- Heliogen Grün K 8730® der BASF,
- Heliogen Blau 6911D® der BASF,
- Ultramarinblau 690® der Fa. Nubiola,
- Macrolexfluoreszenzgelb 10 GN® der Bayer AG,
- LISA Gelb 57Y® der Bayer AG,
- LISA Rot 61R® der Bayer AG,
- Ruß (Printex 300® /Degussa), (Raven 2000® /Rhein Chemie), Microfen schwarz® (Ciba Geigy)
- Sachtolith® der Fa. Sachtleben.

Beispiele 1 bis 8 (Tabelle 1)

Die Farbstoffe wurden mit dem Granulat vorgemischt und über einen Zweiwellenschneckenknetter extrudiert und granuliert. Das erhaltene Granulat wurde auf einer Arburg Spritzgießmaschine zu Platten verspritzt und mit einem FOBALLAS ND-YAG-Laser beschriftet.

Je nach Rußkonzentration wurden farbige Schriftzeichen auf schwarzem Hintergrund oder farbige Schriftzeichen auf dunklem Hintergrund oder farbige Schriftzeichen auf dunklem Hintergrund gleicher Farbe (Ton in Ton) erzeugt. Alle Schriftzeichen und Symbole zeichnen sich durch sehr gute Kontraste aus.

Beispiele 9 bis 16 (Tabelle 2)

Die Beispiele 1 bis 8 wurden mit glasfaserverstärktem PA 66 (AKV 30 H) wiederholt. Auch hier wurden farbige Schriftzeichen und Symbole mit sehr gutem Kontrastverhältnis erzielt.

Beispiele 17 bis 24 (Tabelle 3)

Beispiele 1 bis 8 wurden mit Polyester (Polybutylenterephthalat) wiederholt. Erreicht wurden farbige Schriftzeichen und Symbole mit sehr gutem Kontrastverhältnis.

Beispiele 25 bis 32 (Tabelle 4)

Die Farbstoffe wurden mit dem Polycarbonat oder PMMA-Granulat vorgemischt und über einen Zweiwellenschneckenknetter extrudiert und granuliert. Das erhaltene Granulat wurde auf einer Arburg-Spritzgießmaschine zu Platten verspritzt und mit einem FOBALLAS ND-YAG-Laser beschriftet.

Auch hierbei wurden farbige Schriftzeichen und Symbole mit gutem Kontrastverhältnis erreicht.

Tabelle 1

Bezeichnung	1	2	3	4	5	6	7	8
Durethan B 31 SK	99,5	99,6	99,65	99,6	99,6	99,6	99,6	99,65
Filmidgelb R	%	0,2	0,2					
Filmidrot OR	%			0,2				
Heliogreen K 8730	%				0,2			
Ultramarinblau 690	%					0,2		
Haliogenblau K 6911D	%						0,2	0,2
Lichtgelb 8G	%	0,1	0,1					
Lichtgelb 5R	%			0,1				
Lichtgrün	%				0,1			
Lichtblau 100	%					0,1		
Bayerton RKB 2	%						0,1	0,1
Sachlot	%							
Ruß	%	0,2	0,05	0,1	0,1	0,1	0,1	0,05
Kontrast		sehr gut	sehr gut	sehr gut	sehr gut	sehr gut	sehr gut	
Schriftfarbe		gelb	gelb	rot	grün	blau	hellblau	hellblau
Untergrundfarbe		schwarz	dunkelbraun	dunkelbraun	dunkelgrün	dunkelblau	dunkelblau	blau

Tabelle 2

Beispiel	9	10	11	12	13	14	15	16
AKV 30 H	99,5	99,6	99,65	99,6	99,6	99,6	99,6	99,65
Filamidgelb R	%	0,2	0,2					
Filamidrot GR	%			0,2				
Helioisopropyl K 8730	%				0,2			
Ultramarinblau 690	%					0,2		
Helioisopropyl K 6911D	%						0,2	0,2
Lichtgelb 80	%	0,1	0,1					
Lichtgelb 5R	%			0,1				
Lichtgrün	%				0,1			
Lichtblau 100	%					0,1		
Bayertitan RKB 2	%						0,1	0,1
Schwarzlich	%							
Ruß	%	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,05
Kontrast		sehr gut	sehr gut	sehr gut	sehr gut	sehr gut	sehr gut	
Schriftfarbe		gelb	gelb	rot	grün	blau	hellblau	hellblau
Untergrundfarbe		schwarz	dunkelbraun	schwarz	dunkelgrün	dunkelblau	dunkelblau	blau

Tabelle 3

Bedarfsf.	17	18	19	20	21	22	23	24
Pocan 1506	99,5	99,6	99,65	99,6	99,6	99,6	99,6	99,65
Flamidgeb R	0,2	0,2	0,2					
Flamidrot GR				0,2				
Helioengrün K 8730					0,2			
Ultramarinblau 690						0,2		
Helioengrün K 6911D							0,2	0,2
Lichtgelb 8G	0,1	0,1	0,1					
Lichtgelb 5R				0,1				
Lichtgrün					0,1			
Lichtblau 100						0,1		
Bayertan RKB 2							0,1	0,1
Sachlotis								
Buß	0,2	0,1	0,05	0,1	0,1	0,1	0,1	0,05
Kontrast	sehr gut	sehr gut	sehr gut	sehr gut	sehr gut	sehr gut	sehr gut	sehr gut
Schriftfarbe	gelb	gelb	gelb	rot	grün	blau	hellblau	hellblau
Untergrundfarbe	schwarz	dunkelbraun	braun	braun	dunkelgrün	dunkelblau	blau	blau

Tabelle 4

Beispiel	25	26	27	28	29	30	31	32
Makrolon 2800	99,65	99,65	99,65				99,65	99,65
Macroluxfluoreszenzgelb 10 GN	0,5			0,05			0,05	
LISA Gelb 57 Y		0,05			0,05			0,05
LISA Rot 61 R			0,05			0,05		
Plaxiglas 7 N				99,65	99,65	99,65		
Lichtgelb 8 G		0,1			0,1		0,2	0,2
Lichtgelb 5 R			0,1			0,1		
Lichtgrün	0,1			0,1				
Lichtgrün							0,1	0,1
Bayrisches RKB 2						0,1		
Paß	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Kontrast	sehr gut	sehr gut	sehr gut	sehr gut	sehr gut	sehr gut	sehr gut	sehr gut
Schriftfarbe	grünlich	gelblich	rötlich	grünlich	gelblich	rötlich	grünlich	gelblich
Untergrundfarbe	grün	braun	braun	grün	braun	braun	grün	braun

Patentansprüche

1. Polymerformmasse bestehend aus:
A 0,1 bis 3 Gew.-% Färbemittelkombination.

- B. 99,9 bis 50 Gew.-% Polymermatrix,
- C. 0 bis 50 Gew.-% Verstärkungsstoffe,
- D 0 bis 20 Gew.-% Elastomermodifikator,
- E. 0 bis 20 Gew.-% Flammenschutzadditive und
- F. 0 bis 2 Gew.-% Verarbeitungsadditive,

5

dadurch gekennzeichnet, daß die Farbmittelkombination A besteht aus 0,04 bis 2,0 Gew.-% eines organischen Farbstoffes, 0,05 bis 2,0 Gew.-% eines anorganischen Pigmentes und 0,01 bis 1,0 Gew.-% Ruß.

- 10 2. Formmassen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Färbemittel 0,1 bis 3,0 Gew.-% einer Kombination aus organischen Farbstoffen/Pigmenten + anorganischen Pigmenten gleicher Farbe und Ruß enthalten.
- 3. Formmassen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Polymere 99,9 % bis 50 Gew.-%
15 Polyamide, Polyester, Polycarbonate, Polyestercarbonate, Polymethacrylate, ABS, Polystyrol, Polyoxymethylen oder Polyolefine enthalten.
- 4. Formmassen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Verstärkungsstoffe 0 bis 50%
20 Glasfasern, Mineralfasern oder mineralische Füllstoffe enthalten.
- 5. Formmassen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Elastomermodifikator 0 bis 20 Gew.-% EPM, RPDM, Acrylatkautschuke oder EVA-Copolymere enthalten.
- 6. Formmassen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Flammenschutzmittel 0 bis 20 Gew.-%
25 handelsübliche Flammenschutzadditive auf Basis organischer Halogen-, Stickstoff-, Phosphorverbindungen enthalten.
- 7. Verwendung der Formmassen gemäß Anspruch 1 zur Herstellung von Formteilen.
- 30 8. Verwendung der Formmassen gemäß Anspruch 1 zur Kennzeichnung und Beschriftung mittels energiereicher Strahlung.

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			EP 95103943.7														
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 6)														
P, X	<u>EP - A - 0 641 821</u> (HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT) * Spalte 2, Zeile 20 - Spalte 4, Zeile 22; Beispiele; Ansprüche *	1-8	C 08 L 101/00 C 08 K 3/00 C 08 K 3/22 C 08 K 13/02														
X	<u>EP - A - 0 101 667</u> (CIBA-GEIGY AG) * Seite 2, 2. Absatz; Seite 3, 2.-4. Absatz; Seite 4, 2. Absatz; Beispiele; Ansprüche *	1-7															
X	<u>EP - A - 0 327 508</u> (CIBA-GEIGY AG) * Seite 2, Zeile 36 - Seite 3, Zeile 54; Seite 6, Zeilen 34-51; Beispiele; Ansprüche *	1-8															
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 6)														
			C 08 L C 08 K														
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.																	
Recherchenort WIEN		Abschlußdatum der Recherche 23-06-1995	Prüfer TENGLER														
<table border="0"><tr><td>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</td><td>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</td></tr><tr><td>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet</td><td>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument</td></tr><tr><td>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie</td><td>L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</td></tr><tr><td>A : technologischer Hintergrund</td><td></td></tr><tr><td>O : mündliche Offenbarung</td><td></td></tr><tr><td>P : Zwischenliteratur</td><td>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</td></tr><tr><td>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</td><td></td></tr></table>				KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN	E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument	Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	L : aus andern Gründen angeführtes Dokument	A : technologischer Hintergrund		O : mündliche Offenbarung		P : Zwischenliteratur	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN	E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist																
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument																
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	L : aus andern Gründen angeführtes Dokument																
A : technologischer Hintergrund																	
O : mündliche Offenbarung																	
P : Zwischenliteratur	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument																
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze																	